

# Ueber die Mikrobestimmung scheinbarer Dissoziationskonstanten in nichtwässrigen Medien

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Simon, Wilhelm

**Publication date:**

1956

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147464>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Prom. Nr. 2590

# **Über die Mikrobestimmung scheinbarer Dissoziationskonstanten in nichtwässrigen Medien**

Von der  
Eidgenössischen Technischen  
Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
genehmigte

## **PROMOTIONSARBEIT**

vorgelegt von  
**WILHELM SIMON**  
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.  
von Biel (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog  
Korreferent: Herr P.-D. Dr. E. Heilbronner

Juris-Verlag Zürich  
1956

## 10 Zusammenfassung

- 10.1 Es wird eine halbautomatisch arbeitende Mikrotitrationsapparatur beschrieben, die es ermöglicht, Messungen von Äquivalentgewichten und von scheinbaren Dissoziationskonstanten an Substanzmengen in der Größenordnung von 100  $\mu$ g und mehr auszuführen.
- 10.2 Eine statistische Analyse der Messapparatur unter Verwendung von Benzoesäure als Testsubstanz hat ergeben, dass bei der Begrenzung der Titrationsgeschwindigkeit und der Einwaage an zu untersuchender Substanz auf angegebene Werte folgende Fehler für Einzelmessungen erwartet werden müssen (95 % Sicherheitsschwelle):  
System 80 Gew.-Proz. Methylcellosolv/Wasser:  
 $pK_{MCS}^* : \pm 0,08$   $pK_{MCS}^*$ -Einheiten. AeG  $\pm 4$  %  
System 80 Vol.-Proz. Dimethylformamid/Wasser:  
 $pK_{DMF}^* : \pm 0,14$   $pK_{DMF}^*$ -Einheiten. AeG  $\pm 4,3$  %
- 10.3 Die Untersuchung von Lösungsmittelsystemen führte zum Vorschlag, für die Zusammenstellung von umfassendem Vergleichsmaterial zur Herleitung von Korrelationen zwischen Struktur und scheinbaren Dissoziationskonstanten von Verbindungen die in einem Lösungsmittelsystem bestehend aus 80 Gew.-Proz. Methylcellosolv/20 Gew.-Proz. Wasser gemessenen Werte zu verwenden.
- 10.4 Die strukturbedingte Abhängigkeit der nach der hier entwickelten Mikromethode gemessenen, scheinbaren  $pK_{LH}^*$ -Werte wird an einer Reihe aliphatischer Dicarbonsäuren untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass sowohl die so gemessenen  $pK_{LH}^*$ -Werte (LH = Dimethylformamid/Wasser oder Methylcellosolv/Wasser) als auch die in Wasser oder Äthanol/Wasser bestimmten thermodynamischen Dissoziationskonstanten durch die Struktur der Molekel in gleichem Sinne beeinflusst werden. Aus diesem Grunde ist es gerechtfertigt, mit Hilfe der scheinbaren Dissoziationskonstanten in der üblichen Weise Rückschlüsse auf Konstitution und Konstellation von Dicarbonsäuren zu ziehen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) durchgeführt. Herrn W. Manser und seinen Mitarbeitern möchte ich für die exakte Arbeit danken.

Fräulein Doris Meuche danke ich für die massgebende Mitbearbeitung von Kapitel 8.

Ferner danke ich den Herren J. Kallen, G. Lyssy und P. Gäfen für die Ausführung einiger Messungen.

Meinen Dank auch den Herren E. Strasser und R. Flachsmann für die wertvolle Hilfe bei der Bedienung der Messanlage.